

Dental or surgical adhesive filler.**Publication number:** JP5253284**Publication date:** 1993-10-05**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: A61K6/00; A61K6/08; A61K6/083; A61L24/00;
A61K6/00; A61K6/02; A61L24/00; (IPC1-7): A61L25/00;
A61K6/00; A61K6/08; A61K6/083

- european: A61K6/00B; A61K6/083

Application number: JP19920088305 19920313**Priority number(s):** JP19920088305 19920313**Also published as:**

EP0567213 (A1)

US5281641 (A1)

EP0567213 (B1)

Report a data error here**Abstract of JP5253284**

PURPOSE: To provide a dental or surgical adhesive filler of stable curing time and having no flashing property. **CONSTITUTION:** An adhesive filler contains a polymerizable acrylic acid or a derivative of methacrylic acid, powder of a vinyl polymer, an organic boron compound serving as a hardening agent and represented by formula (R<1>)nB (OR<2>)3-n (R<1> is an alkyl, aralkyl or aryl group; R<2> is hydrogen atom, alkyl, aralkyl or aryl group; and n is a number from 0.5 to 2.8) and, when needed, a polar organic compound and an inert diluent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-253284

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
A 61 L 25/00		A 7180-4C		
A 61 K 6/00		A 7019-4C		
6/08		H 7019-4C		
6/083	530	7019-4C		

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21)出願番号	特願平4-88305	(71)出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成4年(1992)3月13日	(72)発明者	西村 裕 京都市下京区福島町509-3
		(72)発明者	伊藤 升介 京都市山科区大塚丹田29-1
		(72)発明者	中野 政男 京都府長岡京市神足 木寺町3-1
		(72)発明者	金田 直夫 京都市南区唐橋平垣町8 サンメディカル 株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大島 正孝

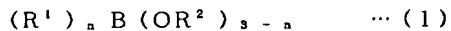
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 歯科用又は外科用接着充填剤

(57)【要約】 (修正有)

【目的】硬化時間が安定しておりそして発火性がない歯科用又は外科用接着充填剤を提供する。

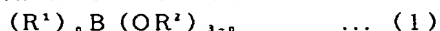
【構成】(a)重合可能なアクリル酸又はメタクリル酸誘導体、(b)ビニル重合体粉末、(c)硬化剤としての、一般式(1)で表わされる有機ホウ素化合物並びに場合により極性有機化合物および不活性希釈剤を含有する接着充填剤。



〔式中、 R^1 はアルキル基、アラルキル基、アリール基； R^2 は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基； n は0、5～2、8の数である〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 重合可能なアクリル酸またはメタクリル酸誘導体、(b) ビニル重合体粉末および(c) 硬化剤としての下記式(1)



ここでR¹はアルキル基、アラルキル基またはアリール基であり、R²は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基であり、該アラルキル基のアリール部分およびアリール基は置換されてもよく、そしてnは0.5~2.8の数である、で表わされる有機ホウ素化合物を含有することを特徴とする歯科用又は外科用接着充填剤。

【請求項2】 極性有機化合物を硬化剤(c)に対し100モル当量%以下の割合で含有する請求項1に記載の接着充填剤。

【請求項3】 不活性希釈剤を硬化剤(c)に対し200容量%以下の割合で含有する請求項1に記載の接着充填剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は歯科用又は外科用接着充填剤に関する。さらに詳しくは硬化時間が安定しておりそして発火性がない歯科用又は外科用接着充填剤に関する。

【0002】

【従来の技術】特公昭51-37092号公報には、硬化剤としてトリアルキルホウ素に対して酸素を0.3~0.9モル反応させた生成物を使用した歯科用又は外科用接着充填剤が開示されている。

【0003】トリアルキルホウ素は、同公報に記載されているとおり、空気中では極めて不安定な物質であり、空気中に曝露すれば酸素と反応して発火するため取扱上極めて危険な物質である。特公昭51-37092号公報の発明は、トリアルキルホウ素の接着性の低下を出来るだけ抑えてトリアルキルホウ素の発火性をなくした硬化剤を提案したものである。しかしながら、この硬化剤は上記の如くトリアルキルホウ素に酸素を反応させて調製されるため、一定組成の生成物を安定して製造することが容易ではなくそれ故それを硬化剤として用いた接着充填剤は硬化時間が安定せず必ずしも性能の安定したものとは云えなかった。なお、トリアルキルホウ素と酸素との反応は、例えばトリブチルホウ素と酸素とからジブチル過ボリン酸エステル(dibutyl perborinic acid)を生成する反応を含むことが知られている(高分子論文集 46巻 4号 223~231頁 1989年)。

【0004】特開昭58-136,602号公報には、空気の侵入に対し安定な重合体母体が置換基としてホウ化水素基および/または有機ホウ素基を有している重合体有機ホウ素化合物(硬化剤)を含有する、好氣的硬化

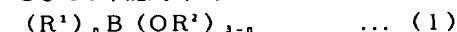
性合成樹脂組成物が開示されている。

【0005】また、特開平2-50,922号公報には、重合性のオレフィン性不飽和化合物および開始剤としての有機ホウ素化合物を基材とする、酸素不存在下で貯蔵安定な組成物であって、重合開始剤として少なくとも1つの、好ましくは少なくとも2つのB-C結合を含む有機ホウ素化合物、63~10,000の分子量を持つ、少なくとも1つのエチレン結合を含む化合物およびアニオン重合に対する禁止剤又は安定剤を含むことを特徴とする組成物が開示されている。有機ホウ素化合物としては、9-ボラビシクロ[3,3,1]ノナン、ジソピノカンフェイルボラン、ジシクロヘキシルボラン、テキシルボラン(2,3-ジメチル-2-ブチルボラン)、3,5-ジメチルボリナン、ジイソアミルボランが記載されている。

【0006】

【発明が解決すべき課題】本発明の目的は歯科用又は外科用接着充填剤を提供することにある。本発明の他の目的は硬化時間が安定しておりそして発火性がない歯科用又は外科用接着充填剤を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかとなる。

【0007】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、(a) 重合可能なアクリル酸またはメタクリル酸誘導体、(b) ビニル重合体粉末および(c) 硬化剤としての下記式(1)



ここでR¹はアルキル基、アラルキル基またはアリール基であり、R²は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基であり、該アラルキル基のアリール部分およびアリール基は置換されてもよく、そしてnは0.5~2.8の数である、で表わされる有機ホウ素化合物を含有することを特徴とする歯科用又は外科用接着充填剤によって達成される。

【0008】本発明の接着充填剤は重合可能なアクリル酸またはメタクリル酸誘導体(a)、ビニル重合体粉末(b)および硬化剤としての有機ホウ素化合物(c)を含有する。重合可能なアクリル酸またはメタクリル酸誘導体(a)としては、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル、例えばアクリル酸またはメタクリル酸と炭素数1~20のモノー、ジー、トリーあるいはテトラオールとのエステルが好ましい。

【0009】かかる化合物(a)としては、例えば(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、デシルあるいはラウリルエステル；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシボリエト

10

20

30

40

50

キシフェニル)プロパン、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸(無水物)等を好ましいものとして挙げることができる。

【0010】かかる化合物(a)は単独であるいは2種以上一緒に使用することができる。ビニル重合体粉末(b)としては、アクリル酸またはメタクリル酸系化合物のホモポリマーまたはコポリマーの粉末が好ましく用いられる。アクリル酸またはメタクリル酸系化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸あるいはこれらと炭素数1~30のアルコールとのエステルが好ましく用いられる。

【0011】コポリマーは、アクリル酸またはメタクリル酸系化合物の他に、例えば炭素数2~20の α -オレフィン、スチレン等を共重合成分として含有するものであってもよい。

【0012】またビニル重合体粉末(b)は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル等のポリマー粉末、ガラス粉末、シリカ、顔料等の無機粉末、あるいは有機と無機の複合フィラーの粉末を必要に応じて含有することができる。

【0013】本発明の充填剤で用いられる硬化剤(c)は有機ホウ素化合物であり、これは上記式(1)で表わされる。式(1)中 R^1 はアルキル基、アラルキル基またはアリール基であり、 R^2 は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基である。アラルキル基のアリール部分およびアリール基は置換されていてもよい。またnは0.5~2.8の数である。

【0014】 R^1 および R^2 のアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、イソブチル、n-ペンチル、ヘキシル、ノニル、デシル、ラウリル、ステアリの如き炭素数1~20のアルキル基である。アラルキル基としては、例えばベンジル、 α -フェネチル、 β -フェネチル等が好ましい。またアリール基としては、例えばフェニル、ナフチル、ピフェニル等が好ましい。

【0015】また、置換基としては、例えばフッ素、塩素、臭素の如きハロゲン原子を挙げることができる。nは0.5~2.8の数であり、好ましくは1.0~2.5の数であり、さらに好ましくは1.5~2.2の数である。有機ホウ素化合物(c)としては、例えば $(C_6H_5)_3BOC_6H_5$ 、 $(C_6H_5)_3B(OC_6H_5)_2$ 、 $(C_6H_5)_3B(OC_6H_5)_3$ 等を好ましいものとして挙げることができる。

【0016】本発明の接着充填剤は、上記(a)、(b)および(c)成分の合計重量を基準にして、(a)成分が好ましくは24~75重量%、より好ましくは36~62重量%である。また(b)成分は同じ基準に対し好ましくは24~75重量%であり、より好ましくは36~62重量%である。(c)成分は同じ基準

に対し好ましくは1~16重量%、より好ましくは2~8重量%である。

【0017】本発明の充填剤は、上記(a)、(b)、(c)成分の他に必要に応じて他の成分を含有することができる。かかる他の成分の例としては極性有機化合物、不活性希釈剤等を挙げることができる。

【0018】極性有機化合物としては、例えばアルコール、エステル、ケトン、アミン、チオール等が好ましく用いられる。かかる極性有機化合物の添加は一般に硬化速度を遅延させて接着強度を高くする効果を生ずる。極性有機化合物は硬化剤(c)に対し好ましくは100モル当量%以下、より好ましくは10モル当量%以下で用いられる。

【0019】また、不活性希釈剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の通常の脂肪族又は芳香族炭化水素が好ましく用いられる。不活性希釈剤は硬化剤(c)に対し好ましくは200容量%、より好ましくは100容量%以下で用いられる。

【0020】以下実施例により本発明を詳述する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、部は重量部を意味する。また、各種テストは以下のよう行った。

発火テスト：消防法の自然発火性テストに準じて濾紙上に硬化剤(c)を0.3cm³または0.5cm³滴下し、濾紙が変色乃至発火に至る状況を観察した。

【0021】硬化テスト(A法)：JIS T6509法に準拠して行った。但し、温度を27℃に設定して行った。(a)成分48部、(b)成分48部および(c)成分4部を混合して接着剤充填ペーストを形成し、サーモカップルを使って硬化に伴う発熱温度を測定することにより、硬化時間を求めた。

【0022】硬化テスト(B法)：(a)、(c)両成分の混合1分後、3分後および5分後に(b)成分を混合してペーストを形成する他はA法と同様にしてペーストの硬化時間を測定した。

【0023】接着強度：新鮮な抜去牛歯(前歯)または歯科鑄造用Co-Cr合金(JIS T6115)から成る被着体に接着充填剤ペーストを介して直径5mm長さ約30mmのメチルメタクリレート樹脂製丸棒を垂直に接着して試験片を得た。接着試験片を水中に24時間浸漬後、引張試験機にかけ破断点を接着力とした。

【0024】

【実施例】

参考例1(ジブチルモノブトキシホウ素の製造)

トリ-n-ブチルホウ素182重量部およびn-ブタノール74重量部を、窒素ガス雰囲気下で攪拌下に1週間加熱還流せしめ目的生成物を得た。得られた目的物はアルカリ滴定法により求めたホウ素含有量が5.2重量%(理論値5.46重量%)であり、ガスクロマトグラフ-相対面積法により求めた純度は95.2%であっ

た。

【0025】参考例2（モノアミルオキシジアミルホウ素の製造）

参考例1と同様にして、トリイソアミルホウ素226重量部とイソアミルアルコール88重量部からホウ素含有量4.3重量%（理論値4.50%）および純度95.5%の目的物を得た。

【0026】参考例3

トリ-n-ブチルホウ素182重量部に空気0.5モルを約半日かけて吹込み、トリ-n-ブチルホウ素の0.5モル酸素反応生成物を得た。

【0027】実施例1

メチルメタクリレート48重量部、参考例1で得られたジブチルモノブトキシホウ素4重量部、メチルメタクリレート重合体粉末48重量部を混練してペーストを調製した。ジブチルモノブトキシホウ素の発火テストおよび得られたペーストの硬化テストおよび接着強度を表1に示した。

【0028】実施例2

参考例2で得られたモノアミルオキシジアミルホウ素4重量部、メチルメタクリレート41重量部、トリエチレングリコールジメタクリレート5重量部、メチルメタクリレート重合体（ガラス粉末5重量%含有）48重量部およびイソアミルアルコール0.1重量部（硬化剤に対し6.8モル当量%）を充分に混練してペーストを調製した。硬化剤の発火テストおよび得られたペーストについての結果を表1に示した。

【0029】実施例3

参考例1で得られたジブチルモノブトキシホウ素4重量部、メチルメタクリレート24重量部、ブチルアクリレート24重量部、メチルメタクリレート/ α -メチルスチレン共重合体（共重合比=1/1（モル比））粉末48重量部およびヘキサ7重量部（硬化剤に対し194容量%）を充分に混練してペーストを得た。得られたペーストについての結果を表1に示した。

【0030】比較例1

参考例3で得られたトリ-n-ブチルホウ素の酸素反応生成物をジブチルモノブトキシホウ素の代わりに用いる他は、実施例1と同様にしてペーストを調製した。硬化剤の発火テストおよび得られたペーストについての結果を表1に示した。トリ-n-ブチルホウ素の酸素反応生成物は発火性が高く、且つそのペーストはB法の硬化時間の結果から明かなように硬化時間の安定性に欠ける。

【0031】

【表1】

表1

	発火テスト	硬化時間 (分 秒)				接着力 (kg/cm ²)		
		A法	B法			エナメル	象牙質	合金
			1分後	3分後	5分後			
実施例1 (参考例1)	茶こげ	8' 40"	9' 00"	9' 30"	10' 00"	131	156	187
実施例2 (参考例2)	茶こげ	10' 10"	10' 30"	11' 00"	11' 30"	160	173	191
実施例3 (参考例1)	茶こげ	9' 00"	9' 15"	9' 45"	10' 15"	143	159	188
比較例1 (参考例3)	黒こげ	8' 10"	8' 30"	11' 00"	12' 00"	132	158	184

【0032】

【発明の効果】本発明の接着充填剤は硬化時間が安定しておりまた発火性もない。

フロントページの続き

(72)発明者 足立 香代子
京都市南区唐橋平坦町8 サンメディカル
株式会社内